



1752

PATENT  
0649-0804P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Itsuo FUJIWARA et al. Conf.: 5333  
Appl. No.: 09/960,328 Group: Unknown  
Filed: September 24, 2001 Examiner: UNKNOWN  
For: PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL

#5  
P.C.  
1-8-02

TECHNOLOGY CENTER

DEC 12 2001

RECEIVED

LETTER

DEC 11 2001

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-289816	September 25, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

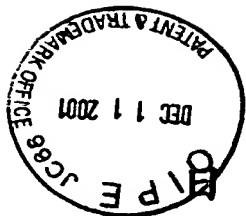
By

Marc S. Weiner, #32,181

MSW/sh  
0649-0804P

Attachment

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000



特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

ITSUO FUJIWARA et al.  
09/960,328 9/24/01  
Birch, Stewart, Kolosch & Birch  
703-205-8000  
649804P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月25日

出願番号

Application Number:

特願2000-289816

出願人

Applicant(s):

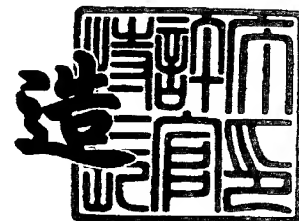
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
DEC 12 2001  
TECHNOLOGY CENTER 1700

2001年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3102049

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01416J

【提出日】 平成12年 9月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤原 逸夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 塚田 芳久

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉岡 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中川 肇

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 03-3271-1331

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第331445号

【出願日】 平成11年11月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

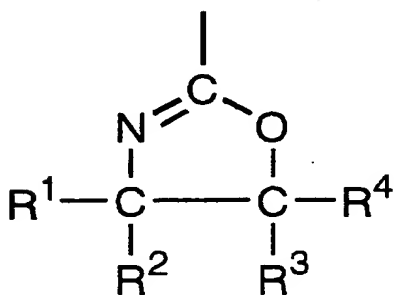
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の少なくとも一方の面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料を構成する層の少なくとも 1 層にオキサゾリン化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 該オキサゾリン化合物が下記一般式 (1) で表される 2-オキサゾリル基を分子内に 2 つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (1) :

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を表し、アルキル基及びアリール基はそれぞれ置換基を有していてもよい)

【請求項 3】 該オキサゾリン化合物が前記一般式 (1) で表される 2-オキサゾリル基を側鎖に有するポリマーであることを特徴とする請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 支持体に対して前記非感光性有機銀塩を含む層と同一面側の構成層中の少なくとも 1 層にオキサゾリン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記非感光性有機銀塩を含む層、およびそれに隣接する層から選択される 1 以上の層にオキサゾリン化合物を含有することを特徴とする請求項 4

に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。詳しくは、熱現像処理後の保存時の安定性が改良された熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。また、現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許第3, 152, 904号明細書、同3, 457, 075号明細書およびD. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第2

79頁、1989年）に記載されている。特に熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例えば有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後に高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。これらの技術については、米国特許第2,910,377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

## 【0005】

このような熱現像感光材料においては熱現像処理後に定着処理を行わないため、熱反応性の有機酸銀および還元剤が感光材料中にそのまま残され、処理後の材料を長期間保存した場合に白地部が着色してくるという問題があった。

## 【0006】

熱現像感光材料においてはその反応性の高さから、*o*-ビスフェノール系の還元剤が好ましく用いられる。これらについては例えば欧州特許公開第0803764A1号公報、特開昭51-51933号公報、特開平6-3793号公報に記載されている。十分な熱現像性を得るためには活性の高い還元剤を使用することが有効であるが、還元剤の活性が高ければ高いほど処理後の画像保存性は悪くなる傾向があり、熱現像性と画像保存性を両立させることは還元剤の選択だけでは困難であった。このような状況下で画像保存性を改良する新たな技術の開発が強く望まれていた。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

これらの従来からの要求に鑑みて、本発明は、現実的な反応温度、反応時間内で十分な画像濃度を与え、かつ、現像処理後に長期保存したときの白地の着色が抑制された熱現像感光材料を提供することを課題とした。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、熱現像感光材料にオキサゾリン化合物を使用すれば所期の効果が得られることを見出し、本発明を提供するに至った。

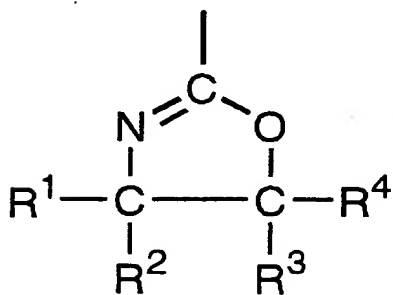
すなわち本発明は、支持体の少なくとも一方の面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料を構成する層の少なくとも1層にオキサゾリン化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料を提供するものである。

## 【0009】

本発明の熱現像感光材料に使用するオキサゾリン化合物は、下記一般式(1)で表される2-オキサゾリル基を分子内に2つ以上有する化合物や、下記一般式(1)で表される2-オキサゾリル基を側鎖に有するポリマーであることが好ましい。

一般式(1)：

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を表し、アルキル基及びアリール基はそれぞれ置換基を有していてもよい)

## 【0010】

本発明の熱現像感光材料では、支持体に対して非感光性有機銀塩を含む層と同一面側の構成層中の少なくとも1層にオキサゾリン化合物を含有することが好ましい。特に、非感光性有機銀塩を含む層、およびそれに隣接する層から選択される1以上の層にオキサゾリン化合物を含有することが好ましい。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方の面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する。そして、本発明の熱現像感光材料の特徴は、構成層の少なくとも1層にオキサゾリン化合物を含有する点にある。

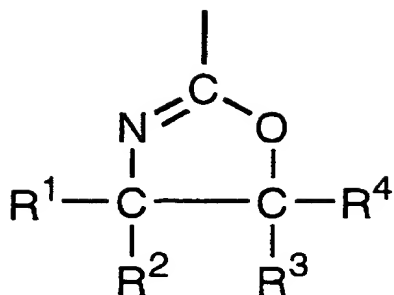
【 0 0 1 2 】

本発明に用いられるオキサゾリン化合物は、分子内にオキサゾリル基を有するものの中から選択することができる。オキサゾリル基は、2-オキサゾリル基、3-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基のいずれであってもよいが、2-オキサゾリル基が好ましい。また、これらのオキサゾリル基の水素原子は置換されていてもよい。本発明に用いられるオキサゾリン化合物に存在するオキサゾリル基の数は特に制限されないが、2つ以上であることが好ましい。このとき、分子内に複数存在するオキサゾリル基はすべて同一であっても異なってもよい。なお、オキサゾリル基以外の部分の構造は特に制限されず、本発明の所期の効果を阻害しない範囲内で適宜選択することができる。

【 0 0 1 3 】

本発明に用いられるオキサゾリン化合物は、特に下記一般式(1)で表される2-オキサゾリル基を分子内に2つ以上有する化合物であることが好ましい。  
一般式(1)：

【化 3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を表し、アルキル基及びアリール基はそれぞれ置換基を有していてもよい)

【0014】

より具体的には、本発明に用いられる好ましいオキサゾリン化合物は、分子量と繰り返し構造の有無の観点から、（１）２つ以上の２-オキサゾリル基を有する低分子化合物と、（２）２-オキサゾリル基を有するモノマー単位を単独または共重合可能なモノマーと重合して得られる高分子（ポリマー）化合物の２種に大別される。

以下にそれぞれの場合について詳細に説明するが、本発明は以下に記載の具体的化合物例に限定されるものではない。

【0 0 1 5】.

(1) 2つ以上の2-オキサゾリル基を有する低分子化合物

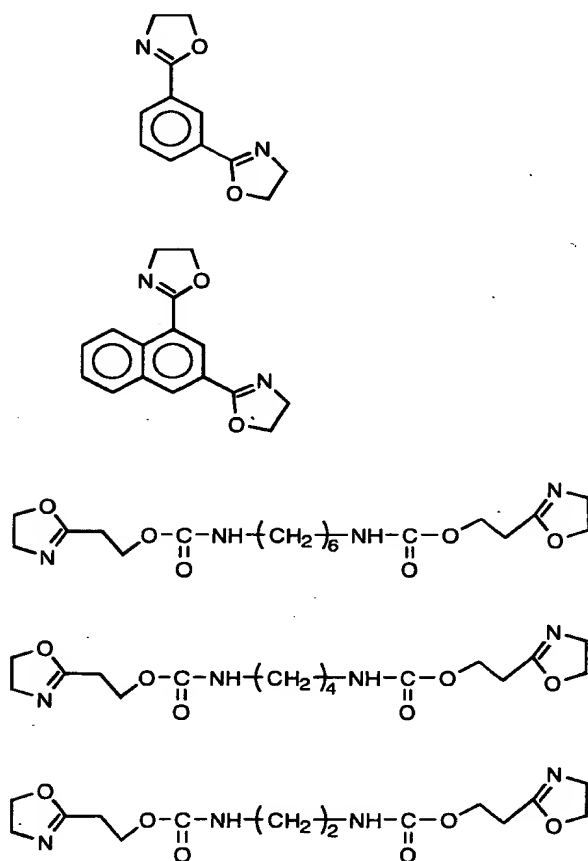
本発明に用いられる２つ以上の２－オキサゾリル基を有する低分子化合物は、１分子につき２つ以上の上記一般式（１）で表される２－オキサゾリル基を有するものであれば特に制限はない。好ましくは２つ以上の２－オキサゾリル基の間を有機連結基で連結された化合物である。有機連結基としては、２価以上の炭素数６～２０の芳香族炭化水素基、又は２価以上の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、及びそれらと－Ｏ－や－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－との組み合わせが挙げられる。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。有機連結基としては、例えば、ｐ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、１，３－ナフチレン基、エチレン基、ブチレン基、ヘ

キシレン基、オクチレン基、1, 2, 3-プロパントリイル基、1, 3-プロパンジイル-2-イリデン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  ( $n=2, 4, 6$ ) などが挙げられる。

2つ以上の2-オキサゾリル基を有する低分子化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらの化合物例に限定されるものではない。

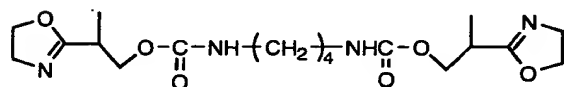
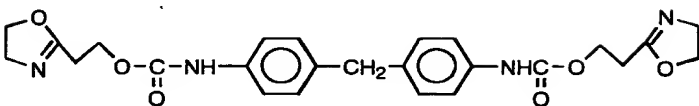
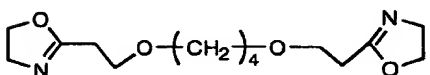
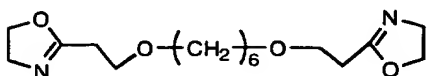
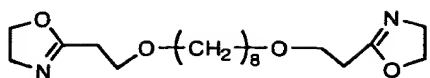
【0016】

【化4】



【0017】

【化5】



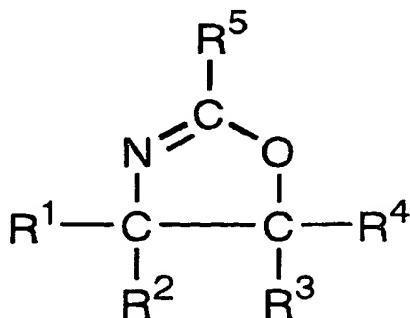
【0 0 1 8】

(2) 側鎖に 2-オキサゾリル基を有する繰り返し単位を含有する高分子化合物

本発明に用いる 2-オキサゾリル基を有するモノマー単位を単独または共重合可能なモノマーと重合して得られる高分子化合物（以下、側鎖オキサゾリン型ポリマーと称す）は、2-オキサゾリル基を有するモノマーを繰り返し単位とする重合体であれば特に制限は無い。具体的には、下記一般式（2）で表されるモノマーを単独または共重合して得られる重合体が好ましく用いられる。

一般式 (2) :

【化 6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ一般式(1)におけるそれぞれと同義である。 $R^5$ は付加重合可能な不飽和結合を持つ有機基を表す。)

## 【0019】

好ましくは、2-アルケニル-2-オキサゾリン(例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-プロペニル-4-エチル-2-オキサゾリンなど)であり、特に好ましくは2-ビニル-2-オキサゾリンまたは2-イソプロペニル-2-オキサゾリンである。これらのモノマーは任意の2種以上の混合物を使用してもよい。

## 【0020】

一般式(2)のモノマーの使用量は特に限定されない。以下に説明する側鎖オキサゾリン型ポリマーの形態に応じて本発明の目的である性能を発現するのに必要な量を選択して用いることができるが、通常は側鎖オキサゾリン型ポリマーの全量中3重量%以上の使用が好ましく、特に好ましくは5重量%以上である。

## 【0021】

本発明の側鎖オキサゾリン型ポリマーに用いられる上記一般式(2)で表されるモノマーとの共重合に用いられるエチレン性不飽和モノマーは、共重合可能であり重合中または重合終了後にオキサゾリン環の開環、分解を起こさないものであれば特に制限はない。以下にそれらのモノマーの好ましい例を示す。

## 【0022】

## 1) オレフィン・ジエン類

エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-n-プロピル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエ

ン、1- $\alpha$ -ナフチル-1, 3-ブタジエン、1- $\beta$ -ナフチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1-ブロモ-1, 3-ブタジエン、1-クロロブタジエン、2-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 3-ブタジエン及び2-シアノ-1, 3-ブタジエン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 2, 5-トリビニルシクロヘキサンなど

【0023】

2)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその塩類

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなど

【0024】

3)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸の誘導體

3 a) アルキルアクリレート類

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*tert*-オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、 $\omega$ -メトキシポリエチレングリコールアクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数： $n=2$ ないし100のもの）、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-（2-ブトキシエトキシ）エチルアクリレート、1-ブロモ-2-メトキシエチルア

クリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなど)

#### 【0025】

#### 3 b) アルキルメタクリレート類

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アリルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、 $\omega$ -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数： $n=2\sim100$ のもの）、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数： $n=2\sim100$ のもの）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数： $n=2\sim100$ のもの）、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート3-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレートなど

#### 【0026】

#### 3 c) 不飽和多価カルボン酸のエステル類

マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸モノメチル、イイタコン酸ジメチル、タコン酸ジブチル、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチルなど

【0027】

### 3 d) 多官能アルコールのエステル類

エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントテトラメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数： $n = 2 \sim 100$ のもの）など

【0028】

### 3 e) $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のアミド類

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなど

【0029】

### 4) 不飽和ニトリル類

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど

【0030】

5) スチレンおよびその誘導体

スチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、p-tertブチルスチレン、p-ビニル安息香酸、p-ビニル安息香酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、p-スチレンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、p-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなど

【0031】

6) ビニルエーテル類

メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど

7) ビニルエステル類

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、メトキシ酢酸ビニル、フェニル酢酸ビニルなど

8) その他の重合性単量体

N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ジビニルスルホン、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトンなど

【0032】

上記のモノマーを共重合する場合は、ポリマーの物性制御の観点から必要となるモノマーの1種以上を任意に選択して用いることができる。重合の行い易さの点から、上記のモノマー群のうち、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和カルボン酸誘導体、ビニルエステル類、共役ジエン類、スチレン類が好ましく用いられる。

【0033】

本発明に用いられる側鎖オキサゾリン型ポリマーの形態は熱現像写真感光材料の製造に適用可能なものであれば特に制限はない。薄層塗布への適用性から液状

(溶融、溶液、分散液等)、特に水媒体塗布系での使用を勘案して、ポリマー水溶液またはポリマー微粒子の水分散物の形態であることが好ましい。ポリマー微粒子の水分散物としてはポリマーの水非混和性溶媒溶液(例えば酢酸エチル、メチルエチルケトンなど)を水媒体中で界面活性剤や保護コロイドの存在下で乳化分散した「ポリマー乳化物」や水媒体中でポリマー合成時に直接分散物化された「ポリマーラテックス」などを例として挙げるができる。特に、後者のラテックスは粒子微細化が可能な点、分散安定性の良好な点、併用する界面活性剤量が少なく済む点などから本発明の重合体を用いるに当たっては好ましい形態である。

#### 【0034】

本発明の側鎖オキサゾリン型ポリマーを得るための重合は、溶液重合、乳化重合、分散重合、懸濁重合など通常の重合反応により行うことが可能であり、特に溶液重合、乳化重合が好ましい。該共重合体を微粒子として使用する場合は、通常微粒子の粒径は500nm以下で用いられる。その中でも粒径が200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることが特に好ましい。

#### 【0035】

乳化重合は、例えば、水あるいは水と水に混和しうる有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、アセトンなど)との混合溶媒を分散媒とし、分散媒に対して5～40重量%のモノマー混合物と、モノマーに対して0.05～5重量%の重合開始剤、0.1～20重量%の乳化剤を用い、30～100℃程度、好ましくは60～90℃で3～8時間、攪拌下重合させることにより行われる。分散媒、モノマーの濃度、開始剤量、乳化剤量、反応温度、時間、モノマー添加方法などの条件は使用するモノマーの種類や粒子の目標粒径などを考慮し、適宜設定される。

#### 【0036】

乳化重合に好ましく用いられる開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、アソビスシアノ吉草酸のナトリウム塩等のアソニトリル化合物、2, 2'-アソビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アソビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2

－イル) プロパン] 塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2, 2'－アゾビス (2－メチル－N－〔1, 1'－ビス (ヒドロキシメチル)－2－ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド) 等のアゾアミド化合物が挙げられる。この中でも過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

分散剤としてはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、好ましくはアニオン性界面活性剤である。

#### 【0037】

溶液重合法は、例えば、水あるいは有機溶媒 (例えば、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなど) を媒体とし、媒体に対して5～100重量%のモノマー混合物と、モノマーに対して0.05～5重量%の重合開始剤、30～媒体の沸点程度、好ましくは60～90℃で3～8時間、攪拌下重合させることにより行われる。媒体、モノマーの濃度、開始剤量、反応温度、時間、モノマー添加方法などの条件は使用するモノマーの種類や目標分子量などを考慮し適宜設定可能である。

溶液重合に好ましく用いられる開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸のナトリウム塩、2, 2'－アゾビス (2－アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2'－アゾビス〔2－(5－メチル－2－イミダゾリン－2－イル) プロパン] 塩酸塩、2, 2'－アゾビス〔2－メチル－N－〔1, 1'－ビス (ヒドロキシメチル)－2－ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド) 等のアゾ化合物が挙げられる。

#### 【0038】

本発明における側鎖オキサゾリン型ポリマーの合成法については、特開平10-226756号公報、同9-31292号公報、同2-99537号公報等に記載されている。また、本発明の側鎖オキサゾリン型ポリマーラテックスとしてエポクロスK-1010E、K-1020E、K-1030E、K-2010E、K-2020E、K-2030E (日本触媒社製) の名称で市販されているものを用いることもできる。

以下の表 1 に本発明で用いられる側鎖オキサゾリン型ポリマーラテックスの好ましい例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

番号	構造 (組成比: 重量%)	分子量	濃度 (重量%)	粒子径 (nm)
P-1	アクリル酸メチル(45)/スチレン(50)/2-ビニルオキサゾリン(5)	84000	36.6	113
P-2	アクリル酸メチル(45)/スチレン(50)/2-イソプロペニルオキサゾリン(5)	96000	37.2	118
P-3	アクリル酸メチル(55)/スチレン(40)/2-イソプロペニルオキサゾリン(5)	59000	35.5	116
P-4	メタクリル酸ブチル(55)/メタクリル酸メチル(40)/2-ビニルオキサゾリン(5)	103000	33.1	96
P-5	アクリル酸ブチル(45)/スチレン(50)/2-イソプロペニルオキサゾリン(5)	66000	39.9	101
P-6	アクリル酸2-エチルヘキシル(40)/スチレン(50)/2-イソプロペニルオキサゾリン(10)	72000	35.1	109
P-7	アクリル酸ブチル(40)/スチレン(45)/ジビニルベンゼン(10)/2-イソプロペニルオキサゾリン(5)	架橋	38.2	90
P-8	アクリル酸ブチル(35)/スチレン(40)/ジビニルベンゼン(15)/2-イソプロペニルオキサゾリン(10)	架橋	37.2	92
P-9	アクリル酸ブチル(45)/スチレン(35)/ジビニルベンゼン(10)/2-イソプロペニルオキサゾリン(10)	架橋	40.2	106
P-10	メタクリル酸ベンジル(50)/スチレン(35)/ジビニルベンゼン(10)/2-イソプロペニルオキサゾリン(5)	架橋	38.3	99
P-11	アクリル酸2-エチルヘキシル(40)/スチレン(30)/ジビニルベンゼン(15)/2-イソプロペニルオキサゾリン(15)	架橋	35.5	122
P-12	酢酸ビニル(40)/スチレン(45)/ジビニルベンゼン(10)/2-イソプロペニルオキサゾリン(5)	架橋	30.2	133
P-13	メタクリル酸ブチル(95)/2-イソプロペニルオキサゾリン(5)	52000	33.3	102
P-14	アクリル酸ブチル(35)/スチレン(40)/エチレンジグリコールジメタクリレート(15)/2-イソプロペニルオキサゾリン(10)	架橋	29.3	112
P-15	アクリル酸ブチル(40)/メタクリル酸メチル(40)/ジビニルベンゼン(10)/2-イソプロペニルオキサゾリン(10)	架橋	36.8	98

【 0 0 4 0 】

本発明で使用する水溶性の側鎖オキサゾリン型ポリマーの合成法については、特開平 6 - 1 4 5 3 4 5 号公報、同 6 - 3 2 8 4 4 号公報、同 5 - 2 9 5 2 7 5 号公報等に記載されている。また、本発明の水溶性の側鎖オキサゾリン型ポリマーとしてエポクロス WS - 3 0 0、WS - 5 0 0（日本触媒社製）の名称で市販されているものを用いることもできる。

【 0 0 4 1 】

以下の表 2 に本発明で用いられる水溶性の側鎖オキサゾリン型ポリマーの好ましい例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

【表2】

番号	構造(組成比:wt%)	分子量
Q-1	2-ピニルオキサゾリン(100)	43000
Q-2	2-イソプロペニルオキサゾリン(100)	36000
Q-3	2-ピニルオキサゾリン(50)/2-イソプロペニルオキサゾリン(50)	39000
Q-4	メタクリル酸ブチル(25)/2-ピニルオキサゾリン(75)	55000
Q-5	アクリル酸2-ヒドロキシエチル(30)/2-イソプロペニルオキサゾリン(70)	49000
Q-6	アクリルアミド(70)/2-イソプロペニルオキサゾリン(30)	126000
Q-7	N-ピニルピロリドン(80)/2-イソプロペニルオキサゾリン(20)	89600
Q-8	N-ピニルピロリドン(60)/2-イソプロペニルオキサゾリン(40)	66000
Q-9	アクリルアミド-2, 2-ジメチルプロパンスルホン酸ナトリウム(30)/2-イソプロペニルオキサゾリン(70)	56000
Q-10	メタクリル酸3-プロピルスルホン酸ナトリウム(50)/2-イソプロペニルオキサゾリン(50)	44000

【0043】

本発明のオキサゾリン化合物が含まれる構成層には特に制限はないが、非感光性有機銀塩を含有する層と同一面側の構成層に含有することが好ましく、非感光性有機銀塩を含有する層及び／またはその隣接層に含まれることがより好ましい。本発明のオキサゾリン化合物は単独で用いてもよく、また2種以上の化合物を併用してもよいが塗布膜にした状態で無色の透明または半透明であるものが好ま

しい。

本発明のオキサゾリン化合物が添加される塗布用調製液の pH は 3.0～12.0 であることが好ましく、さらには pH が 4.0～10.0 であることがより好ましく、pH が 5.0～10.0 であることがより好ましい。

本発明のオキサゾリン化合物の添加方法はバインダー溶液にあらかじめ混合した状態で添加してもよく、また塗布液の調製過程の最後に添加されてもよく、あるいは塗布する直前に添加することもできる。

本発明のオキサゾリン化合物の使用量としては、含まれる構成層のバインダーに対して 0.5～200 重量%であることが好ましく、2～100 重量%であることがより好ましく、さらには 3～50 重量%であることがより好ましい。

#### 【0044】

次に本発明に用いられる有機銀塩について説明する。

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平 10-62899 号公報の段落番号 0048～0049、欧州特許公開第 0803764 A1 号公報の第 18 頁第 24 行～第 19 頁第 37 行に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が 10～30、好ましくは 15～28 の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。

#### 【0045】

本発明に用いることのできる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a、b、c とした（c は b と同じであってもよい。）とき、短い方の数値 a、b で計算

し、次のようにして  $x$  を求める。

$$x = b / a$$

【0046】

このようにして200個程度の粒子について  $x$  を求め、その平均値  $x$  (平均) としたとき、 $x$  (平均)  $\geq 1.5$  の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは  $30 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$ 、より好ましくは  $20 \geq x$  (平均)  $\geq 2.0$  である。因みに針状とは  $1 \leq x$  (平均)  $< 1.5$  である。

【0047】

りん片状粒子において、 $a$  は  $b$  と  $c$  を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 $a$  の平均は  $0.01 \sim 0.23 \mu\text{m}$  が好ましく  $0.1 \sim 0.20 \mu\text{m}$  がより好ましい。 $c/b$  の平均は好ましくは  $1 \sim 6$ 、より好ましくは  $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは  $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは  $1.1 \sim 2$  である。

【0048】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0049】

本発明に用いられる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩(Na塩, K塩, Li塩等が挙げられる)溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。有機酸アルカリ金属塩は、上記有機酸をアルカリ処理することに

よって得られる。有機酸銀は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、硝酸銀水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

## 【 0 0 5 0 】

硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機酸銀の粒子サイズ制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の 0 ～ 5 0 体積% が好ましく、0 ～ 2 5 体積% が特に好ましい。また特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報等に記載のように反応中の反応液の pH ないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

## 【 0 0 5 1 】

添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性により pH を調製することができる。pH 調製のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調製することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸

濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。

#### 【0052】

本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。第3アルコールは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられる。第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して重量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。

#### 【0053】

本発明において好ましいりん片状の有機酸銀塩は、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる（反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液を添加する工程を含む。）際に、反応容器内の液（好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩を含む水溶液、または水溶性銀塩を含む水溶液を先行することなく有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とはじめから同時に添加する場合は、後述のように、水もしくは水と第3アルコールとの混合溶媒であり、水溶性銀塩を含む水溶液を先行して入れる場合においても水または水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ入れておいてもよい。）と添加する有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液との温度差を20～85℃とする方法で製造されることが好ましい。

#### 【0054】

このような温度差を有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液の添加中にて維持することによって、有機酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。

#### 【0055】

この水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましく、水溶液における水溶性銀塩濃度としては、0.03～6.5mol/Lが好ましく、より好ましくは、0.1～5

mol/Lであり、この水溶液のpHとしては2～6が好ましく、より好ましくはpH3.5～6である。

## 【0056】

また、炭素数4～6の第3アルコールが含まれていてもよく、その場合は水溶性銀塩の水溶液の全体積に対し、体積として70%以下であり、好ましくは50%以下である。また、その水溶液の温度としては0～50℃が好ましく、5～30℃がより好ましく、後述のように、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を同時添加する場合は、5～15℃が最も好ましい。

## 【0057】

有機酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kである。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸にNaOHまたはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の等量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸1molに対し3～50mol%であり、好ましくは3～30mol%である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。

## 【0058】

また、有機酸銀塩の要求される特性によりpHを調節することができる。pH調節のためには、任意の酸やアルカリを使用することができる。

## 【0059】

さらに、水溶性銀塩を含む水溶液、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、あるいは反応容器の液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式(1)で示されるような化合物、また、特開昭62-150240号公報に記載のような、水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報記載のような無機過酸化物、特開昭51-78319号公報記載のようなイオウ化合物、特開昭57-643号公報記載のジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。

## 【0060】

有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液としては、液の均一性を得るため炭素数4～6の第3アルコールと水との混合溶媒であることが好ましい。炭素数がこれを超えると水との相溶性が無く好ましくない。炭素数4～6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀塩形成時に弊害を生じるため先に述べたように好ましくない。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液に併用される第3アルコール量は、この第3アルコール水溶液中の水分の体積に対し、溶媒体積として3～70%であり、好ましくは5～50%である。

## 【0061】

有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液における有機酸アルカリ金属塩の濃度は、重量比として、7～50重量%であり、好ましくは、7～45重量%であり、さらに好ましくは、10～40重量%である。

## 【0062】

反応容器に添加する有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度としては、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保っておく目的で50～90℃が好ましく、より好ましくは60～85℃がより好ましく、65～85℃が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。

## 【0063】

本発明において好ましく用いられる有機酸銀塩は、i) 水溶性銀塩を含む水溶液が先に反応容器に全量存在する水溶液中に有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液をシングル添加する方法か、またはii) 水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が、反応容器に同時に添加される時期が存在する方法（同時添加法）によって製造される。本発明においては、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加される方法が好ましい。その場合、総添加量の30体積%以上が同時に添加されることが好ましく、より好ましくは50～75体積%が同時に添加されることで

ある。いずれかを先行して添加する場合は水溶性銀塩の溶液を先行させる方が好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

いずれの場合においても、反応容器中の液（前述のように先行して添加された水溶性銀塩の水溶液または先行して水溶性銀塩の水溶液を添加しない場合には、後述のようにあらかじめ反応容器中に入れられている溶媒をいう。）の温度は、好ましくは5～75℃、より好ましくは5～60℃、最も好ましくは10～50℃である。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールされることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液と反応容器中の液との温度の温度差は、20～85℃が好ましく、より好ましくは30～80℃である。この場合有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

これにより、高温の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度が好ましく制御され、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。また同時に熱現像材料、特に熱現像感光材料として性能をより向上させることができる。

## 【 0 0 6 7 】

反応容器中には、あらかじめ溶媒を含有させておいてもよく、あらかじめ入れられる溶媒には水が好ましく用いられるが、前記第3アルコールとの混合溶媒も好ましく用いられる。

## 【 0 0 6 8 】

有機酸アルカリ金属の第3アルコール水溶液、水溶性銀塩の水溶液、あるいは反応液には水性媒体可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した有機酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的

な例は、後述の有機酸銀塩の分散助剤の記載に準じる。

【 0 0 6 9 】

有機酸銀塩調製法においては、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってもよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、最も好ましくは $60\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度である。

【 0 0 7 0 】

さらに、熱現像材料、特に熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、有機酸銀塩の水分散物を得、これを高圧で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20重量%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。

【 0 0 7 1 】

有機酸銀塩を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用い、機械的に分散することができる。

【 0 0 7 2 】

分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 $1\text{mol}$ に対し $0.1\text{mol}\%$ 以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないもので

ある。

【0073】

高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない均一な有機銀塩固体分散物を得るには画像形成媒体である有機銀塩粒子の破損や高温化を生じさせない範囲で、大きな力を均一に与えることが好ましい。そのためには有機銀塩及び分散剤水溶液からなる水分散物を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法が好ましい。

【0074】

上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基著、1991、信山社出版（株）、p357～403）、「化学工学の進歩、第24集」（社団法人化学工学会東海支部編、1990、楨書店、p184～185）、特開昭59-49832号公報、米国特許第4533254号明細書、特開平8-137044号公報、特開平8-238848号公報、同2-261525号公報、同1-94933号公報等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0075】

高圧ホモジナイザーについては、一般には（a）分散質が狭間隙（ $75\mu\text{m}$ ～ $350\mu\text{m}$ 程度）を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、（b）高圧化の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力は変化させずにその後の圧力降下によるキャビテーション力をさらに強くし、均一で効率のよい分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダイザーのY型チャンバー、後述の特開平8-103642号公報に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダイザーのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一

般には  $100 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$ 、流速は数 m $\sim$ 30 m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマイクロフルイダイザー、みづほ工業（株）製のマイクロフルイダイザー、特殊機化工業（株）製のナノマイザー等が挙げられる。特開平 8-238848 号公報、同 8-103642 号公報、米国特許第 4533254 号明細書にも記載されている。

#### 【0076】

有機酸銀塩は、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が  $200 \text{ m/秒} \sim 600 \text{ m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が  $900 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$  の範囲が好ましく、さらに流速が  $300 \text{ m/秒} \sim 600 \text{ m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が  $1500 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$  の範囲であることがより好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は 1 $\sim$ 10 回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で 1 $\sim$ 3 回程度が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、 $90^\circ\text{C}$  を超えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により  $5^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは  $5^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  の範囲、特に  $5^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$  の範囲に保たれていることが好ましい。特に、 $1500 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$  の範囲の高圧の分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2 重管や 3 重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、 $20^\circ\text{C}$  の井水や冷凍機で処理した  $5 \sim 10^\circ\text{C}$  の冷水、また、必要に応じて  $-30^\circ\text{C}$  のエチレングリコール/水等の冷媒を使

用することができる。

【0077】

有機酸銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号公報、国際公開WO88/04794号公報などに記載のアニオン性界面活性剤、特開平9-179243号公報に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0078】

分散助剤は、分散前に有機酸銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機酸銀塩粉末またはウェットケーキとしてもよい。分散前後または分散中に適当なpH調製剤によりpHコントロールしてもよい。

【0079】

機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機酸溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0080】

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁

殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0081】

有機酸銀塩の調製法にて調製された有機酸銀塩は、水溶媒中で分散された後、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液として供給されることが好ましい。

【0082】

分散操作に先だって、原料液は、粗分散（予備分散）される。粗分散する手段としては公知の分散手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0083】

感光性銀塩水溶液は、微細分散された後に混合され、感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像感光材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

【0084】

上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0085】

有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。平均粒子サイズ  $0.05 \sim 10.0 \mu\text{m}$  の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ  $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは平均粒子サイズ  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$  である。

## 【0086】

本発明において好ましく用いられる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水から成るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は  $5 \sim 50$  重量%であることが好ましく、特に  $10 \sim 30$  重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して  $1 \sim 30$  重量%、特に  $3 \sim 15$  重量%の範囲が好ましい。

## 【0087】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は  $1 \sim 30$  モル%の範囲が好ましく、更に  $3 \sim 20$  モル%、特に  $5 \sim 15$  モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

## 【0088】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として  $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましく、さらに好ましくは  $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$  である。

## 【0089】

本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号公報の第7頁第34行～第18頁第12行に記載されている。

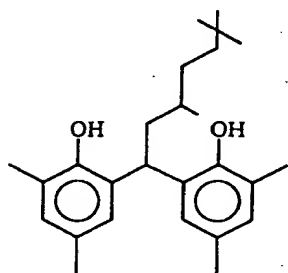
【0090】

以下に本発明に用いられる還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

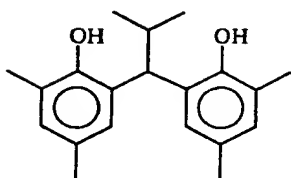
【0091】

【化7】

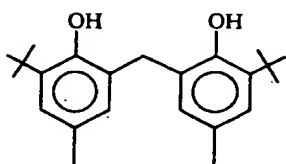
(1-1)



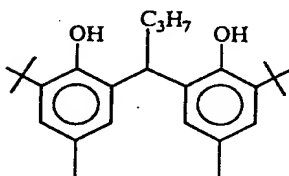
(1-2)



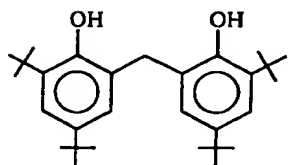
(1-3)



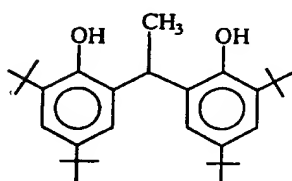
(1-4)



(1-5)



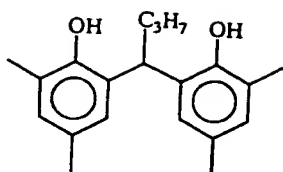
(1-6)



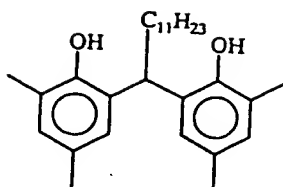
【0092】

【化 8】

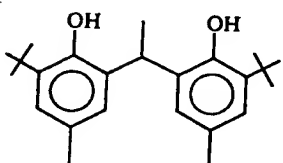
(1-7)



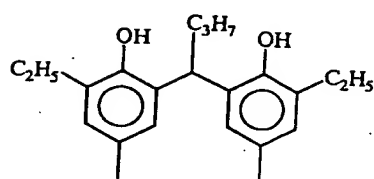
(1-8)



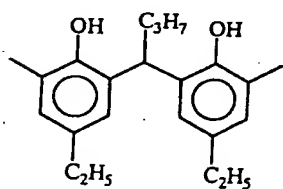
(1-9)



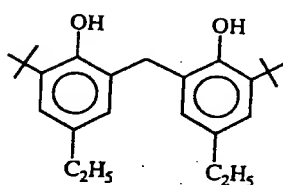
(1-10)



(1-11)



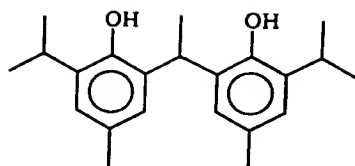
(1-12)



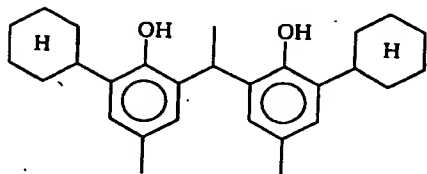
【0093】

【化 9】

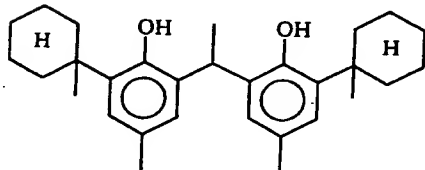
(I-13)



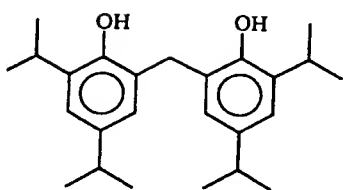
(I-14)



(I-15)

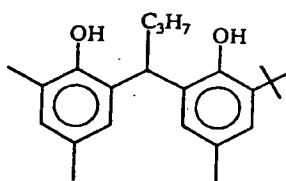


(I-16)



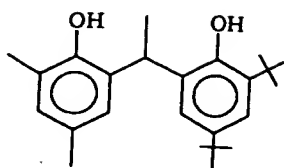
【0094】

(I-17)

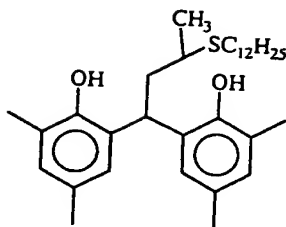


【化 1 0】

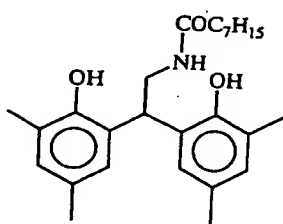
(1-18)



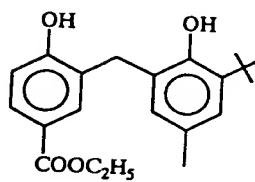
(1-19)



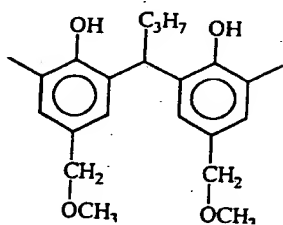
(1-20)



(1-21)



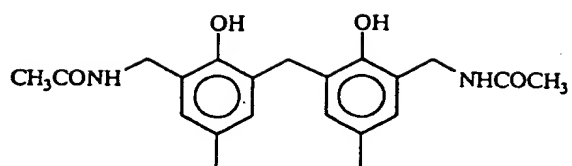
(1-22)



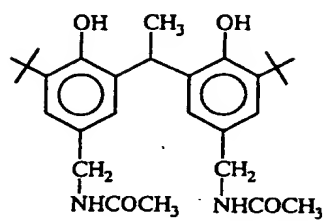
【0 0 9 5】

【化 1 1】

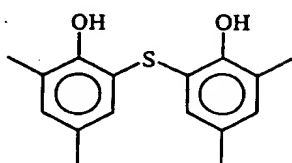
(1-23)



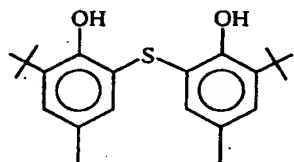
(1-24)



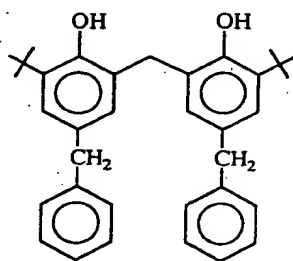
(1-25)



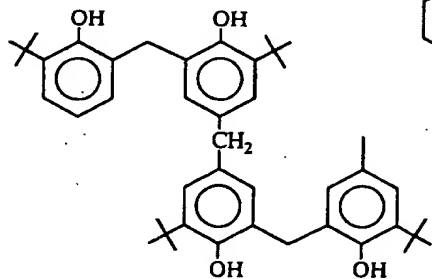
(1-26)



(1-27)



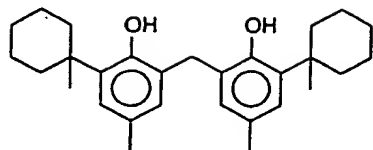
(1-28)



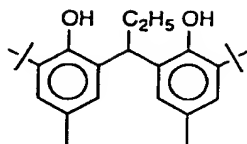
【0096】

【化 12】

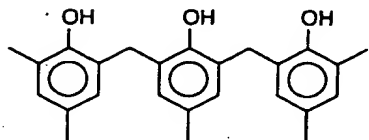
(I-29)



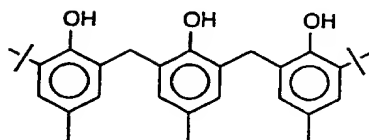
(I-30)



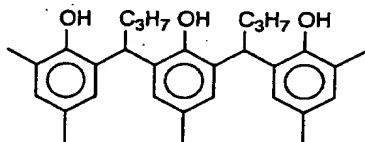
(I-31)



(I-32)

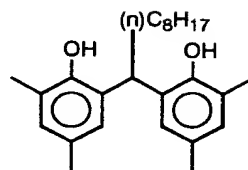
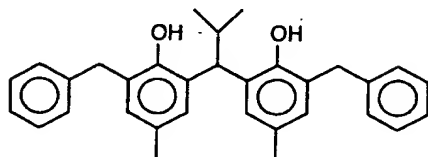


(I-33)



(I-35)

(I-34)



【0097】

還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法

が挙げられる。

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

#### 【0098】

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0099】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。

#### 【0100】

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.02\sim 0.12\mu\text{m}$ がよい。ここでいう

粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいい、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

#### 【0101】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

#### 【0102】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含む。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの金属錯体については特開平11-65021号公報の段落番号0018～0024に記載されている。

#### 【0103】

本発明においてはその中でもハロゲン化銀粒子中にイリジウム化合物を含有させることが好ましい。イリジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイ

リジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-7}$ モル～ $5 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。

#### 【0104】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、脱塩法、化学増感法については特開平11-84574号公報の段落番号0046～0050、特開平11-65021号公報の段落番号0025～0031に記載されている。

#### 【0105】

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103～0109、特開平10-186572号公報一般式（I I）で表される化合物、欧州特許公開第0803764A1号公報の第19頁第38行～第20頁第35行に記載されている。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

#### 【0106】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば

、特開平 7 - 1 2 8 7 6 8 号公報等に記載の化合物等を使用することができる。  
特に本発明においてはテルル増感が好ましく、テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）テルリド類、ビス（カルバモイル）テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）ジテルリド類、ビス（カルバモイル）ジテルリド類、 $P=Te$  結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、テルロスルホナート類、 $P-Te$  結合を有する化合物、テルロカルボニル化合物などを用いることができる。具体的には、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号公報の段落番号 0 0 3 0 に記載の文献に記載の化合物を挙げることができる。特に特開平 5 - 3 1 3 2 8 4 号公報中の一般式 (I I) , (I I I) , (I V) で示される化合物が好ましい。

## 【 0 1 0 7 】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-8} \sim 10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pH としては 5 ~ 8、pAg としては 6 ~ 11、好ましくは 7 ~ 10 であり、温度としては 40 ~ 95℃、好ましくは 44 ~ 70℃である。

## 【 0 1 0 8 】

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭 5 7 - 1 1 9 3 4 1 号公報、同 5 3 - 1 0 6 1 2 5 号公報、同 4 7 - 3 9 2 9 号公報、同 4 8 - 5 5 7 3 0 号公報、同 4 6 - 5 1 8 7 号公報、同 5 0 - 7 3 6 2 7 号公報、同 5 7 - 1 5 0 8 4 1 号公報な

どが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210gE以上の差を持たせることが好ましい。

#### 【0109】

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.05～0.4g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀0.01～0.5モルが好ましく、0.02～0.3モルがより好ましく、0.03～0.25モルが特に好ましい。

#### 【0110】

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

#### 【0111】

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にであるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0112】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能で、特に25℃、相対湿度60%

での平衡含水率が2重量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が $2.5 \text{ mS/cm}$ 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

#### 【0113】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70重量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系媒体という言葉を使用する。

#### 【0114】

また「25℃、相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃、相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 $W_1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 $W_0$ を用いて以下のように表すことができる。

$$\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100 \text{ (重量\%)}$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

本発明のバインダーポリマーの25℃、相対湿度60%における平衡含水率は2重量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01～1.5重量%、さらに好ましくは0.02～1重量%が望ましい。

#### 【0115】

本発明においては水系媒体に分散可能なポリマーが特に好ましい。

分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。

本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴ

ム系樹脂（例えばSBR樹脂）、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5,000～1,000,000、好ましくは10,000～200,000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

前記「水系溶媒」とは、組成の30重量%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。

#### 【0116】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は重量%、分子量は数平均分子量である。

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス（分子量37,000）

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス（分子量40,000）

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス（分子量45,000）

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス（分子量60,000）

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス（分子量120,000）

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス（分子量108,000）

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス（分子量150,000）

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス（分子量280,000）

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス（分子量80,000）

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス（分子量67,000）

P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス（分子量12,000）

P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス (分子量130,000)

P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス (分子量33,000)

【0117】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート，E A；エチルアクリレート，MAA；メタクリル酸，2EHA；2エチルヘキシルアクリレート，St；スチレン，Bu；ブタジエン，AA；アクリル酸，DVB；ジビニルベンゼン，VC；塩化ビニル，AN；アクリロニトリル，VDC；塩化ビニリデン，Et；エチレン，IA；イタコン酸。

【0118】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0119】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるス

チレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

#### 【0120】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30重量%以下、より好ましくは20重量%以下が好ましい。

#### 【0121】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

#### 【0122】

本発明の画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す）は、水を30重量%以上含む水系媒体である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、

酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50重量%以上、より好ましくは70重量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（数値は重量%）。

#### 【0123】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20頁第57行～第21頁第7行に記載のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111～0112に開示されているものが挙げられる。特に特開平10-339934号公報の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物（具体的にはトリブロモメチルナフチルスルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリブロモメチル（4-（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）フェニル）スルホン等）が好ましい。

#### 【0124】

本発明のカブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀（II）塩、同号公報の段落番号0114の安息香酸類が挙げられる。

#### 【0125】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式（XI）で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、

特開昭 6 0 - 1 5 3 0 3 9 号公報記載の一般式 (I I) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6} \sim 2$  モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5$  モルがさらに好ましい。

## 【 0 1 2 6 】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平 1 0 - 6 2 8 9 9 号公報の段落番号 0 0 6 7 ~ 0 0 6 9、特開平 1 0 - 1 8 6 5 7 2 号公報の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号 0 0 3 3 ~ 0 0 5 2、欧州特許公開第 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号公報の第 2 0 頁第 3 6 ~ 5 6 行に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

## 【 0 1 2 7 】

本発明では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 1 0 - 6 2 8 9 9 号公報の段落番号 0 0 5 4 ~ 0 0 5 5、欧州特許公開第 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号公報の第 2 1 頁第 2 3 ~ 4 8 行に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または 4 - (1 - ナフチル) フタラジノン、6 - クロロフタラジノン、5, 7 - ジメトキシフタラジノンおよび 2, 3 - ジヒドロ - 1, 4 - フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4 - メチルフタル酸、4 - ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または 4 - (1 - ナフチル) フタラジン、6 - イソプロピル

フタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジンおよび2, 3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体) ; フタラジン類とフタル酸誘導体 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など) との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

## 【0128】

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報の段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤については、同号公報の段落番号0118、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物: 化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報の段落番号0102に記載されている。

## 【0129】

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層については、特開平11-65021号公報の段落番号0119～0120に記載されている。

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105 [ポリビニルアルコール(PVA)含有率94.0重量%以上、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5重量%以下、揮発分5.0重量%以下、粘度(4重量%、20℃)5.6±0.4mPa・s]、部分けん化物のPVA-205 [PVA含有率94.0重量%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0重量%、揮発分5.0重量%、粘度(4重量%、20℃)5.0±0.4mPa・s]、変性ポリビニルアルコールのMP-102、MP-202、MP-203、R-1130、R-2105 (クラレ(株)製)などが挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m<sup>2</sup>当たり)としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

## 【0130】

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30～65℃がよく、さらに好ましい温度は35以上60℃未満、より好ましい温度は35～55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30～65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

## 【0131】

本発明における有機銀塩含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度 $0.1\text{ S}^{-1}$ における粘度は400～100,000 mPa・sが好ましく、さらに好ましくは500～20,000 mPa・sである。また、剪断速度 $1000\text{ S}^{-1}$ においては1～200 mPa・sが好ましく、さらに好ましくは5～80 mPa・sである。

## 【0132】

チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

## 【0133】

本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコート

を含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4, 708, 928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4, 460, 681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【0134】

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報に詳細に記載されている。本発明の感光性層に用いる好ましい染料および顔料としてはアントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料(C.I.Pigment Blue60など)、フタロシアニン顔料(C.I.Pigment Blue15等の銅フタロシアニン、C.I.Pigment Blue16等の無金属フタロシアニンなど)、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料(群青、コバルトブルーなど)が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料1 m<sup>2</sup>当たり1  $\mu$ g～1 gの範囲で用いることが好ましい。

#### 【0135】

本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号公報の段落番号0123～0124に記載されている。

#### 【0136】

本発明では熱現像感光材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることが好ましい。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)

に設けられる保護層、(2) 複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3) 感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4) 感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1) または(2) の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3) または(4) の層として感光材料に設けられる。

## 【0137】

消色染料と塩基プレカーサーとは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。

## 【0138】

消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許第4, 199, 363号明細書、西独特許公開第25, 141, 274号明細書、同2, 541, 230号明細書、欧州特許公開第029104号明細書および特公昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開WO88/00723号公報に記載がある。

## 【0139】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を超える量で使用する。光学濃度は、0.2~2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1 g/m<sup>2</sup>程度であり、特に好ましくは、0.01~0.2 g/m<sup>2</sup>程度である。

## 【0140】

このような系では、熱現像時の加熱により染料を消色し、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサー

を併用してもよい。

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0141】

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号明細書の段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは5～300mg/m<sup>2</sup>である。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでもよいが、ベック平滑度が30～2000秒が好ましく、特に40～1500秒が好ましい。

【0142】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が10～1200秒が好ましく、20～800秒が好ましく、さらに好ましくは40～500秒である。

【0143】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報の段落番号0128～0130に記載されている。

【0144】

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊) 77頁～87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4, 281, 060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許第4, 791, 042号明細書などのエポキシ化合物類、

特開昭 6 2 - 8 9 0 4 8 号公報などのビニルスルホン系化合物類を用いることができる。

## 【 0 1 4 5 】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 1 8 0 分前から直前、好ましくは 6 0 分前から 1 0 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow 著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1 9 8 9 年）の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

## 【 0 1 4 6 】

本発明に適用できる界面活性剤については、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号公報の段落番号 0 1 3 2、溶剤については同号公報の段落番号 0 1 3 3、支持体については同号公報の段落番号 0 1 3 4、帯電防止又は導電層については同号公報の段落番号 0 1 3 5、カラー画像を得る方法については同号公報の段落番号 0 1 3 6 に記載されている。

透明支持体は青色染料（例えば、特開平 8 - 2 4 0 8 7 7 号公報実施例記載の染料 - 1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体の下塗り技術については特開平 1 1 - 8 4 5 7 4 号公報、同 1 0 - 1 8 6 5 6 5 号公報等に記載されている。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭 5 6 - 1 4 3 4 3 0 号公報、同 5 6 - 1 4 3 4 3 1 号公報、同 5 8 - 6 2 6 4 6 号公報、同 5 6 - 1 2 0 5 1 9 号公報等の技術を適用することもできる。

## 【 0 1 4 7 】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

## 【 0 1 4 8 】

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光

性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開第803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

## 【0149】

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁の図11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

## 【0150】

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開第803764A1号公報、同883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同1

0-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報も挙げられる。

#### 【0151】

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

#### 【0152】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

#### 【0153】

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ 、 $\text{He-Ne}$ )、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

## 【0154】

レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報の段落番号0140に記載の技術を用いることができる。

レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものが更に好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの $1/e^2$ スポットサイズで30～200 $\mu\text{m}$ 程度とすることができる。

露光部及び熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。

## 【0155】

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黑白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フイルム(株)製の複製用フイルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フイルム(株)製の返し用フイルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版などに画像を形成するためのマスクとして使用することもできる。

## 【0156】

## 【実施例】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

## 【0157】

## (実施例 1)

## 《下塗り支持体の作製》

## (P E T 支持体の作製)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度  $IV = 0.66$  (フェノール/テトラクロルエタン = 6/4 (重量比) 中  $25^{\circ}\text{C}$  で測定) の P E T を得た。これをペレット化した後  $130^{\circ}\text{C}$  で 4 時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$  で溶融後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が  $175\ \mu\text{m}$  になるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

## 【0158】

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$  であった。この後、 $240^{\circ}\text{C}$  で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\ \text{kg}/\text{cm}^2$  で巻き取り、厚み  $175\ \mu\text{m}$  のロールを得た。

## 【0159】

## (表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 K V A モデルを用い、支持体の両面を室温下において  $20\ \text{m}/\text{分}$  で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には  $0.375\ \text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$  の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は  $9.6\ \text{kHz}$ 、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは  $1.6\ \text{mm}$  であった。

## 【0160】

## (下塗り支持体の作製)

## (1) 下塗層塗布液の作製

## 処方 1 (感光層側下塗り層用)

ペスレジン A-515GB (高松油脂 (株) 製、30 重量%溶液)      234 g

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル

(平均エチレンオキシド数 = 8.5、10 重量%溶液)      21.5 g

MP-1000 (綜研化学 (株) 製、ポリマー微粒子、

平均粒径 0.4  $\mu\text{m}$  0.91 g

蒸留水 744 ml

【0161】

処方2 (バック面第1層用)

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス (固形分 40 重量%、

ブタジエン/スチレン重量比 = 32/68) 158 g

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-

トリアジンナトリウム塩 (8 重量%水溶液) 20 g

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1 重量%水溶液) 10 ml

蒸留水 854 ml

【0162】

処方3 (バック面側第2層用)

$\text{SnO}_2/\text{SbO}$  (9/1 重量比)

(平均粒径 0.038  $\mu\text{m}$ 、17 重量%分散物) 84 g

ゼラチン (10%水溶液) 89.2 g

メトロースTC-5 (信越化学(株)製、2%水溶液) 8.6 g

MP-1000 (綜研化学(株)製、ポリマー微粒子) 0.01 g

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1 重量%水溶液) 10 ml

$\text{NaOH}$  (1%) 6 ml

プロキセル (ICI社製) 1 ml

蒸留水 805 ml

【0163】

(下塗り支持体の作製)

上記厚さ 175  $\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (感光性層面) に下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウェット塗布量が 6.6 ml/ $\text{m}^2$  (片面当たり) になるように塗布して 180℃ で 5 分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウェット塗布量が 5.7 ml/ $\text{m}^2$  になるように塗布して 180℃ で 5 分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に下塗り塗布液処方3

をワイヤーバーでウェット塗布量が  $7.7 \text{ ml/m}^2$  になるように塗布して  $180^\circ\text{C}$  で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0164】

《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製)

塩基プレカーサー化合物 11 を  $64 \text{ g}$ 、ジフェニルスルホン を  $28 \text{ g}$  および界面活性剤 (花王 (株) 製、デモール N)  $10 \text{ g}$  を蒸留水  $220 \text{ ml}$  と混合し、混合液をサンドミル (アイメックス (株) 製、 $1/4 \text{ Gallon}$  サンドグライNDERミル) を用いてビーズ分散し、平均粒子径  $0.2 \mu\text{m}$  の、塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液 (a) を得た。

【0165】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物 13 を  $9.6 \text{ g}$  および p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム  $5.8 \text{ g}$  を蒸留水  $305 \text{ ml}$  と混合し、混合液をサンドミル (アイメックス (株) 製、 $1/4 \text{ Gallon}$  サンドグライNDERミル) を用いてビーズ分散して平均粒子径  $0.2 \mu\text{m}$  の染料固体微粒子分散液を得た。

【0166】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン  $17 \text{ g}$ 、ポリアクリルアミド  $9.6 \text{ g}$ 、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a)  $70 \text{ g}$ 、上記染料固体微粒子分散液  $56 \text{ g}$ 、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ  $8 \mu\text{m}$ )  $1.5 \text{ g}$ 、ベンゾイソチアゾリノン  $0.03 \text{ g}$ 、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム  $2.2 \text{ g}$ 、青色染料化合物 14 を  $0.2 \text{ g}$ 、水を  $844 \text{ ml}$  混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0167】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を  $40^\circ\text{C}$  に保温し、ゼラチン  $50 \text{ g}$ 、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム  $0.2 \text{ g}$ 、N, N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド)  $2.4 \text{ g}$ 、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム  $1 \text{ g}$ 、ベンゾ

イソチアゾリノン 30 mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩 37 mg、ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキサイド平均重合度 15] 0.15 g、 $C_8F_{17}SO_3K$  32 mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$  64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合重量比 5/95) 8.8 g、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして 1.8 g、水を 950 ml 混合してバック面保護層塗布液とした。

【0168】

#### 《ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》

蒸留水 1421 ml に 1 重量% 臭化カリウム溶液 3.1 ml を加え、さらに 0.5 mol/L の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 31.7 g を添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 95.4 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 26.3 g を蒸留水にて容量 161 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 45 秒間かけて全量添加した。その後 3.5 重量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンツイミダゾールの 10 重量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加え 317.5 ml に希釈した溶液 C と臭化カリウム 45.8 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 20 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル全量添加した。0.5 mol/L の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0169】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34重量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり $1.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの0.8重量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $3.7 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $4.9 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。

## 【0170】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.046 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

## 【0171】

## 《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を49℃に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり $7.5 \times 10^{-4}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $1.1 \times 10^{-4}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して $3.3 \times 10^{-3}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平

均球相当径  $0.080\ \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数  $20\%$  の純臭化銀立方体粒子であった。

【0172】

#### 《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温  $34^\circ\text{C}$  を  $27^\circ\text{C}$  に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素Aの固体分散物（ゼラチン水溶液）の添加量を銀1モル当たり  $6 \times 10^{-3}$  モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり  $5.2 \times 10^{-4}$  モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径  $0.038\ \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数  $20\%$  の純臭化銀立方体粒子であった。

【0173】

#### 《塗布液用混合乳剤Aの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70重量%、ハロゲン化銀乳剤2を15重量%、ハロゲン化銀乳剤3を15重量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1重量%水溶液にて銀1モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。

【0174】

#### 《りん片状脂肪酸銀塩の調製》

ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6 kg、蒸留水423 L、 $5\text{ mol/L}$  のNaOH水溶液49.2 L、tert-ブタノール120 Lを混合し、 $75^\circ\text{C}$  にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4 kgの水溶液206.2 L（pH4.0）を用意し、 $10^\circ\text{C}$  にて保温した。635 Lの蒸留水と30 Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を $30^\circ\text{C}$  に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。この

とき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

## 【0175】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、その後36℃に昇温した。3時間保温後、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

## 【0176】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a = 0.14 \mu\text{m}$ 、 $b = 0.4 \mu\text{m}$ 、 $c = 0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（ $a$ 、 $b$ 、 $c$ は本文の規定）

## 【0177】

乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

## 【0178】

次に予備分散済みの原液を分散機（マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、マイクロフルイダイザーM-110S-EH、G10Zインタラクションチャンバー使用）の圧力を1750  $\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

## 【0179】

## 《還元剤の固体微粒子分散物の調製》

1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20重量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(アイメックス(株)製、UVM-2)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25重量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0180】

## 《メルカプト化合物の10重量%分散物の調製》

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20重量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(アイメックス(株)製、UVM-2)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10重量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径0.40 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径10 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0181】

## 《有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1の調製》

トリプロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラ

レ（株）製、ポパールMP203）の20重量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20重量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0182】

## 《有機ポリハロゲン化合物の30重量%分散物-2の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20重量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30重量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

## 【0183】

## 《有機ポリハロゲン化合物の25重量%分散物-3の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにN-ブチルー3-トリブロモメタンスルホンルベンズアミド5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25重量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、

最大粒子径  $2.2\ \mu\text{m}$  以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径  $3.0\ \mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0184】

《フタラジン化合物の5重量%溶液の調製》

8 kg の変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、MP203）を水 174.57 kg に溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液 3.15 kg と6-イソプロピルフタラジンの70重量%水溶液 14.28 kg を添加し、6-イソプロピルフタラジンの5重量%液を調製した。

【0185】

《顔料の20重量%分散物の調製》

C.I. Pigment Blue60を64 g とデモールN（花王（株）製）を6.4 g に水 250 g を添加し良く混合してスラリーとした。平均直径  $0.5\ \text{mm}$  のジルコニアビーズ 800 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（アイメックス（株）製、1/4 G サンドグラインダーミル）にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径  $0.21\ \mu\text{m}$  であった。

【0186】

《SBRラテックス40重量%の調製》

限外濾過（UF）精製したSBRラテックスは以下のように得た。

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1（ダイセン・メンブレン・システム（株）製）を用いてイオン伝導度が  $1.5\ \text{mS/cm}$  になるまで希釈精製し、サンデット-BL（三洋化成（株）製）を0.22重量%になるよう添加した。更にNaOHと $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて $\text{Na}^+$ イオン： $\text{NH}_4^+$ イオン=1:2.3（モル比）になるように添加し、pH 8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40重量%であった。

（SBRラテックス：-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス）

【0187】

平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$ 、濃度 45%、25℃、相対湿度 60%における平衡含水率 0.6 重量%、イオン伝導度  $4.2 \text{ mS/cm}$ （イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計 CM-30S 使用しラテックス原液（40%）を 25℃にて測定）、pH 8.2

【0188】

《乳剤層（感光性層）塗布液の調製》

上記で得た顔料の 20 重量%水分散物を 1.1 g、有機酸銀分散物 103 g、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-205）の 20 重量%水溶液 5 g、表 3 記載の種類と量のオキサゾリン化合物（日本触媒（株）製、固形含量 40 重量%）を表 1 に記載の量、上記 25 重量%還元剤分散物 25 g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1，-2 を 5：3（重量比）で総量 16.3 g、メルカプト化合物 10%分散物 6.2 g、限外濾過（UF）精製し pH 調整した SBR ラテックス 40 重量%を 106 g、フタラジン化合物の 5 重量%溶液を 18 ml を添加し、ハロゲン化銀混合乳剤 A を 10 g を良く混合し、乳剤層塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ  $70 \text{ ml/m}^2$  となるように送液し、塗布した。

【0189】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃（No. 1 ローター、60 rpm）で  $85 [\text{mPa} \cdot \text{s}]$  であった。

【0190】

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 RFS フルードスペクトロメーターを使用した 25℃での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 1500、220、70、40、20 [mPa · s] であった。

【0191】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-205）の 10 重量%水溶液 772 g、顔料の 20 重量%分散物 5.3 g、メチルメタクリレート/スチレ

ン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5重量％液226gにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量％水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20重量％水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、NaOHでpH6.8の中間層塗布液とし、10ml／m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター、60rpm）で21[mPa・s]であった。

【0192】

#### 《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5重量％液80g、フタル酸の10重量％メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10重量％水溶液23ml、0.5mol／Lの硫酸を28ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量％水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4重量％のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml／m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター、60rpm）で17[mPa・s]であった。

【0193】

#### 《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5重量％液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量％溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチル

スルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度=15] の2重量%水溶液を32ml、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) の5重量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径0.7 $\mu$ m) 4g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径6.4 $\mu$ m) 21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/Lの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4重量%のクロムミョウバンと0.67重量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No. 1ローター, 60rpm) で9 [mPa·s] であった。

【0194】

#### 《熱現像感光材料の試料作製》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m<sup>2</sup>となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作製した。

【0195】

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層 (ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m<sup>2</sup>)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。

【0196】

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.14~0.28mmに、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリング及び温湿度を制御し、更に塗布直前にイオン風で除電した。引き続くチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて、塗布

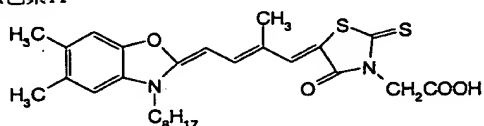
液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当てた後70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃の乾燥ゾーンを10秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m/secであった。

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。

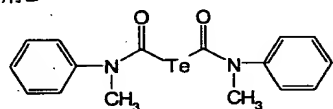
【0197】

【化13】

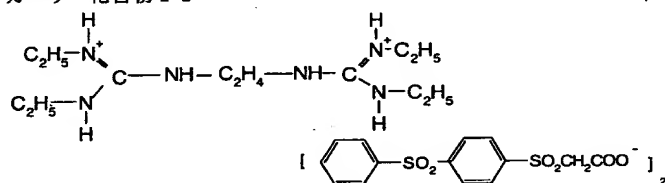
分光増感色素A



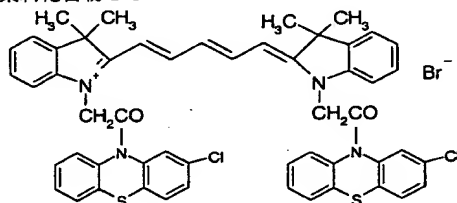
テルル増感剤B



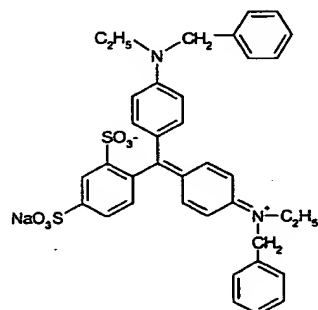
塩基プレカーサー化合物11



シアニン染料化合物13



青色染料化合物14



【0198】

(写真性能の評価)

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW (I I I B) 出力の660nm半導体レーザー搭載) にて写真材料を露光・熱現像 (約120℃) し、得られた画像の最大濃度 ( $D_{max}$ ) および最小濃度 ( $D_{min}$ ) を測定した。 $D_{max}$  はいずれも実用範囲内 (3.5以上) であり、試料101と試料102~109の間で差はみられなかった。 $D_{min}$  は表3に示すとおりであった。

また、処理後の画像の安定性を調べるために処理後の感光材料を60℃、相対湿度50%の暗所で1日保管し、その間の $D_{min}$ の上昇量 ( $\Delta D_{min}$ ) を調べた。結果を表3に示す。

【0199】

【表 3】

試料 NO.	オキサゾリン 化合物	塗布量(固形) (g/m <sup>2</sup> )	Dmin	ΔDmin	
101	—	—	0.165	0.340	比較例
102	K-1030E	2.09	0.153	0.217	本発明
103	"	4.18	0.152	0.166	"
104	K-1020E	2.09	0.156	0.298	"
105	"	4.18	0.153	0.266	"
106	K-2030E	1.05	0.157	0.200	"
107	"	2.09	0.155	0.198	"
108	K-2020E	1.05	0.158	0.278	"
109	"	2.09	0.154	0.240	"

K-1030E, K-1020E, K-2030E, K-2020E はいずれも (株)日本触媒製のエポクロス(固形含量 40%)

## 【0200】

表 3 から明らかなように、本発明の試料 102～109 は処理後の暗所保存によるカブリ増加が顕著に低減されている。

## 【0201】

## (実施例 2)

実施例 1 の乳剤層(感光性層)塗布液において、有機ポリハロゲン化合物分散物-1, -2 の 5 : 3 混合物 16.3 g の代りに有機ポリハロゲン化合物分散物-3 を 12.4 g としたこと、および還元剤として固体微粒子分散物の 1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチル

ヘキサン 1 0 k g の代りに表 4 に記載の化合物および量を使用したこと以外は実施例 1 と全く同様にして試料 2 0 1 ～ 2 0 9 を作製した。さらにこれらに対してオキサゾリン化合物のみを除去した試料 2 0 1 ' ～ 2 0 9 ' を比較試料として作製した。これらの試料について、実施例 1 と同じ試験と評価を行った。

【 0 2 0 2 】

【表 4】

試料 NO.	還元剤 化合物	使用量 (g/m <sup>2</sup> )	オキサゾリン 化合物	塗布量(固形物) (g/m <sup>2</sup> )	
201	I-1	1.5	K-1030E	2.1	本発明
202	I-3	1.0	"	2.1	"
203	I-4	1.0	"	2.1	"
204	I-6	1.0	"	2.1	"
205	I-12	1.0	"	2.1	"
206	I-16	1.0	"	2.1	"
207	I-19	1.0	"	2.1	"
208	I-20	1.0	"	2.1	"
209	I-22	1.0	"	2.1	"

K-1030E は(株)日本触媒製のエポクロス

【 0 2 0 3 】

実施例 1 と同様に、試料 2 0 1 ' ～ 2 0 9 ' に比べて、本発明の試料 2 0 1 ～ 2 0 9 は、処理後の暗所保存によるカブリ増加が顕著に低減されているという結果を得た。また、オキサゾリン化合物の添加の有無にかかわらず、いずれの試料も実用範囲内の D m a x ( 3 . 5 以上) を示した。

【0204】

(実施例3)

実施例1の熱現像感光材料101に対して、乳剤面中間層塗布液のメチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックスを表5に示した種類と量のオキサゾリン化合物に変更した以外は同様にして試料301～308を作製した。

【0205】

## 《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-205）の10質量％水溶液772g、顔料の20質量％分散物5.3g、表5に示す種類のオキサゾリンラテックス（40.0質量％）液226gにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量％水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量％水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加えて中間層塗布液とし、 $10\text{ ml/m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター、60rpm）で28[mPa・s]であった。

【0206】

これらの試料について実施例1と同じ試験と評価を行った。その結果を表5に示した。

【0207】

【表 5】

試料 No.	オキサゾリン 化合物	塗布量(固形) (g/m <sup>2</sup> )	Dmin	ΔDmin	備考
101	—		0.165	0.340	比較例
301	K-1030E	2.09	0.155	0.224	本発明
302	K-1030E	4.18	0.152	0.207	本発明
303	K-1020E	2.09	0.156	0.232	本発明
304	K-1020E	4.18	0.153	0.202	本発明
305	K-2030E	1.05	0.151	0.205	本発明
306	K-2030E	2.09	0.150	0.185	本発明
307	K-2020E	1.05	0.153	0.214	本発明
308	K-2020E	2.09	0.151	0.197	本発明

## 【0208】

表5から明らかなように、有機銀塩を含む層に隣接する中間層中にオキサゾリン化合物を使用した場合にも、暗所保存におけるカブリ増加が顕著に低減している。

## 【0209】

## (実施例4)

実施例1の熱現像感光材料101に対して、表6に示したように乳剤層塗布液中の還元剤の種類と量を変更し、さらに乳剤面中間層塗布液を下記のようにオキサゾリン化合物を追添加した塗布液に変更した以外は同様にして試料を作製した。

## 【0210】

## 《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-205）の10質量%水溶液 772 g、顔料の20質量%分散物 5.3 g、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合質量比 64／9／20／5／2）ラテックス 27.5質量%液 226 g、オキサゾリンラテックス K-2030E（40.0質量%）液 226 g にエアロゾール OT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を 2 ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を 10.5 ml、総量 1106 g になるように水を加えて中間層塗布液とし、 $12.6 \text{ ml/m}^2$  になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃（No. 1 ローター、60 rpm）で 35 [mPa・s] であった。

【0211】

これらの試料について、実施例 1 と同じ試験と評価を行った。その結果を表 6 に示した。

【0212】

【表 6】

試料 No.	還元剤 化合物	使用量 (g/m <sup>2</sup> )	オキサゾリン 化合物	塗布量(固形) (g/m <sup>2</sup> )	Dmin	ΔDmin	備考
401	I-2	1.2	—	—	0.162	0.480	比較例
402	I-2	1.2	K-1030E	4.18	0.158	0.225	本発明
403	I-3	0.9	—	—	0.165	0.421	比較例
404	I-3	0.9	K-1030E	4.18	0.155	0.205	本発明
405	I-12	1.0	—	—	0.167	0.373	比較例
406	I-12	1.0	K-2030E	2.09	0.159	0.192	本発明
407	I-14	1.5	—	—	0.162	0.269	比較例
408	I-14	1.5	K-2030E	2.09	0.153	0.188	本発明

## 【0213】

表 6 から明らかなように、有機銀塩を含む層に隣接する中間層中にオキサゾリン化合物を使用した場合にも、組み合わせる還元剤の種類によらず、暗所保存におけるカブリ増加が顕著に低減している。

## 【0214】

## 【発明の効果】

本発明の熱現像感光材料は、現実的な反応温度、反応時間内で十分な画像濃度を与え、かつ、現像処理後に長期保存したときの白地の着色が十分に抑制されて

特 2000-289816

いる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現実的な反応温度、反応時間内で十分な画像濃度を与え、かつ、現像処理後に長期保存したときの白地の着色が抑制された熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の少なくとも一方の面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料を構成する層の少なくとも1層にオキサゾリン化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社